

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019118

International filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-424175
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日
Date of Application:

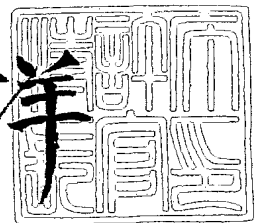
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 4 1 7 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 4 1 7 5]

出 願 人 電 気 化 学 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 A105410
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D 4/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社中央研
 究所内
 【氏名】 大島 和宏
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社中央研
 究所内
 【氏名】 尾形 陽一
【特許出願人】
 【識別番号】 000003296
 【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社
 【代表者】 晝間 敏男
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 028565
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

電子部品を封止するためのポッティング材であって、アクリル酸エステルモノマーと、乾性油と、有機過酸化物と、前記有機過酸化物の分解促進剤と、無機質フィラーとを含有し、しかも前記無機質フィラーが少なくとも $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、並びに $30 \sim 70 \mu\text{m}$ のそれぞれの領域に極大径を有し、かつ最頻径が $30 \sim 70 \mu\text{m}$ 、中位径が $5 \sim 40 \mu\text{m}$ である粒度分布を有していることを特徴とするポッティング材。

【請求項 2】

電子部品を封止するためのポッティング材であって、アクリル酸エステルモノマーと、乾性油と、有機過酸化物と、前記有機過酸化物の分解促進剤と、無機質フィラーとを含有し、しかも前記無機質フィラーが少なくとも $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、並びに $30 \sim 70 \mu\text{m}$ のそれぞれの領域に極大径を有し、かつ最頻径が $30 \sim 70 \mu\text{m}$ 、中位径が $5 \sim 40 \mu\text{m}$ である粒度分布を有していることを特徴とするポッティング材。

【請求項 3】

アクリル酸エステルモノマー 100 質量部に対して、乾性油が $1 \sim 30$ 質量部、有機過酸化物が $0.5 \sim 10$ 質量部、分解促進剤が $0.1 \sim 10$ 質量部、無機質フィラーが $100 \sim 1500$ 質量部であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載のポッティング材。

【請求項 4】

無機質フィラーが球状アルミナからなることを特徴とする請求項 1、請求項 2 又は請求項 3 記載のポッティング材。

【書類名】明細書

【発明の名称】アクリル樹脂系ポッティング材

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、電子部品を封止するためのアクリル樹脂系ポッティング材に関する。さらに詳しくは、無機質フィラーが充填されても流動性に優れ、加熱することなく、常温硬化可能なポッティング材であり、柔軟で高熱伝導性を有する硬化体が得られるポッティング材に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

電子部品の絶縁、防湿、防水または振動防止の目的で、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等によるポッティング処理などが広く採用されている。また、近年の電子部品の小型化、高密度化、パワーアップ等に伴い、そのポッティング材に関して、電子部品からの発熱を放熱させる目的でシリカやアルミナ等の熱伝導性を有する無機質フィラーを充填させたエポキシ樹脂、シリコン樹脂などが用いられている。

【0 0 0 3】

無機質フィラーを充填させたエポキシ樹脂は、優れた絶縁性と耐水性を有しているが、その硬化物は非常に高い弾性率を持つために、ヒートショック等を受けて部品等に応力がかかり、クラック、剥離の発生おそれがある。また、2液性エポキシ樹脂の場合には、硬化剤の配合比が間違えると硬化不良を起こす危険性があり、1液性エポキシ樹脂の場合には、加熱装置を必要とする場合が多く、硬化時間が長いため、さらなる省力化、省エネルギー化および作業時間の短縮の点で欠点がある。

【0 0 0 4】

また、シリコン樹脂は、R T V（室温硬化型）ゴムとして知られているが、その硬化物は低硬度となり、耐寒、耐熱性に優れている。しかしながら、シリコン樹脂は不純物として含まれている低分子シロキサンが導通不良や接点の磨耗を起こす欠点を有し、また価格的にも高価である。

【0 0 0 5】

一方、従来から、アクリル樹脂は、耐久性がよいこと、環境に優しいことなどから、成型材料や塗料、接着剤などの分野で幅広く利用されている。このようなアクリル系樹脂は、アクリル系モノマーやオリゴマーに重合開始剤として有機過酸化物を添加し、この有機過酸化物を加熱分解することにより、ラジカルを発生させアクリル系モノマーやオリゴマーを重合して得られる。

【0 0 0 6】

アクリル樹脂は、一般に伸びが少なく、その硬化物が硬い特徴があるが、さらに無機質フィラーを充填するとエポキシ樹脂同様に弾性率が高くなり、耐ヒートサイクル性に劣るという問題があった。しかし、近年、可とう性を付与するアクリル酸エステルモノマーの使用等により、シリコン樹脂のような柔軟で低弾性率を有するアクリル樹脂も開発されている。

【0 0 0 7】

しかしながら、そのような可とう性を付与したアクリル樹脂においてさえも、熱伝導性を付与させるために無機質フィラーを高充填すると、粘度が上昇し、電気部品を封止する際、作業性が悪く十分に部品に浸透できないことや封止した樹脂自身に気泡を巻き込んでしまうことが起こり、十分な放熱性を確保できなかった（特許文献1、2参照）。

【特許文献1】特公昭54-28178号公報。

【特許文献2】特開2002-308919公報。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 8】

上記した通りに、従来公知のポッティング材に比して、より流動性があり、作業性のよい

、しかも高熱伝導性と適度な硬度を有し、耐ヒートサイクル性に優れる硬化体を与えてくれるポッティング材の開発が望まれている。

【0009】

本発明は、電子部品の発熱を放熱可能な熱伝導性を有し常温硬化可能でかつ流動性のある作業性に優れたアクリル樹脂系ポッティング材を提供することで、前記従来技術の諸問題を解決しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、電子部品を封止するためのポッティング材であって、アクリル酸エステルモノマーと、乾性油と、有機過酸化物と、前記有機過酸化物の分解促進剤と、無機質フィラーとを含有し、しかも前記無機質フィラーが少なくとも $3\sim 10\mu\text{m}$ 、並びに $30\sim 70\mu\text{m}$ のそれぞれの領域に極大径を有し、かつ最頻径が $30\sim 70\mu\text{m}$ 、中位径が $5\sim 40\mu\text{m}$ である粒度分布を有していることを特徴とするポッティング材であり、前記無機質フィラーが少なくとも $0.2\sim 1.5\mu\text{m}$ 、 $3\sim 10\mu\text{m}$ 、並びに $30\sim 70\mu\text{m}$ のそれぞれの領域に極大径を有し、かつ最頻径が $30\sim 70\mu\text{m}$ 、中位径が $5\sim 40\mu\text{m}$ である粒度分布を有していることを特徴とするポッティング材であり、さらにアクリル酸エステルモノマー100質量部に対して、乾性油が1～30質量部、有機過酸化物が0.5～10質量部、分解促進剤が0.1～10質量部、無機質フィラーが100～1500質量部であることを特徴とするポッティング材であり、無機質フィラーが球状アルミナからなることを特徴とするポッティング材である。

【発明の効果】

【0011】

本発明におけるアクリル樹脂系ポッティング材は、流動性があり、作業性に優れているほか、常温硬化であるため、省力化、省エネルギー化、作業短縮という利点があるし、また、その硬化物は、電子部品の発熱を十分に放熱可能な熱伝導性を有し、かつ柔軟で低弾性率であり、耐ヒートサイクル性が良好であるために耐環境性に優れているという利点がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のアクリル樹脂系ポッティング材が含有するアクリル酸エステルモノマーとしては、メタクリル酸エステルとアクリル酸エステル（以下（メタ）アクリレートと記す）系モノマーがあり、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アルキルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アルキルオキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、 α -ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、モルホリン（メタ）アクリレート、エトキシカルボニルメチル（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性アクリレート、フェノール（エ

チレンオキサイド2モル変性) アクリレート、フェノール (エチレンオキサイド4モル変性) アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート、ノニルフェノール (エチレンオキサイド4モル変性) アクリレート、ノニルフェノール (エチレンオキサイド8モル変性) アクリレート、ノニルフェノール (プロピレンオキサイド2.5モル変性) アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、ポリグリセロールジ (メタ) アクリレート、ポリブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオール (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサジオール (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性フタル酸 (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性コハク酸 (メタ) アクリレート、トリフロロエチル (メタ) アクリレート、テトラフロロプロピル (メタ) アクリレート、1,2-ポリブタジエン末端ウレタン変性ジメタクリレート、ポリアクリロニトリルブタジエンメタクリレート、2,2-ビス (4- (メタ) アクリロキシジエトキシフェニル) プロパン、2,2-ビス (4- (メタ) アクリロキシプロポキシフェニル) プロパン、2,2-ビス (4- (メタ) アクリロキシテトラエトキシフェニル) プロパン、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート及びポリエステル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0013】

これらの内、アクリル酸エステルモノマー単独での重合物の伸びが20℃で200%以上有することから、少なくとも分子中に1個以上のフェニル基を有するアクリル酸エステルモノマーは、本発明のアクリル樹脂系ポッティング材に含有する特に好ましいアクリル酸エステルモノマーである。

【0014】

具体的には、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート及びノニルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレートなどである。

【0015】

さらに、本発明のアクリル樹脂系ポッティング材に含有する特に好ましい他のアクリル酸エステルモノマーは、アクリル酸エステルモノマー単独での重合物のガラス転移温度が0℃以下で、少なくとも分子中に1個以上のフェニル基を有するアクリル酸エステルモノマーである。

【0016】

具体的には、フェノール (エチレンオキサイド2モル変性) アクリレート、フェノール (エチレンオキサイド4モル変性) アクリレート、ノニルフェノール (エチレンオキサイド2モル変性) アクリレート、ノニルフェノール (エチレンオキサイド4モル変性) アクリレート、ノニルフェノール (エチレンオキサイド8モル変性) アクリレート及びノニルフェノール (プロピレンオキサイド2.5モル変性) アクリレートなどである。

【0017】

これらのアクリル酸エステルモノマーは、単独で用いても良いし、接着性、硬化性及び硬化物の物性を調整する目的で、2種類以上混合して使用しても良い。

【0018】

本発明のアクリル樹脂系ポッティング材において、アクリル酸エステルモノマー単独での重合物の伸びが20℃で200%以上を有し、少なくとも分子中に1個以上のフェニル基を有するアクリル酸エステルモノマーは、硬化物を柔軟し、伸び特性を付与させる成分であり、全アクリル酸エステルモノマー100質量%中の10質量%以上含有することが好ましい。

【0019】

本発明のアクリル樹脂系ポッティング材において、アクリル酸エステルモノマー単独での重合物のガラス転移温度が0℃以下で、少なくとも分子中に1個以上のフェニル基を有するアクリル酸エステルモノマーは、硬化物の柔軟性を低温においても維持させる成分であ

り、全アクリル酸エステルモノマー100質量%中の20質量%以上を含有することが好ましい。

【0020】

本発明のアクリル樹脂系ポッティング材において、乾性油は、アクリル酸エステルモノマーのラジカル重合の場で連鎖移動を起こし、重合体中に取り込まれ、架橋を形成する。また、その他に空気的作用でパーオキシドを形成して、有機過酸化物の分解促進剤により、分解されフリーラジカルとなり、モノマーを重合させる作用、いわゆる空気硬化性が発現されるものである。

【0021】

この空気硬化性を有する化合物として、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート系モノマー、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート系モノマー、ジシクロペンタジエン樹脂やアクリル変性ポリブタジエンなどがあるが、何れも弾性率を激しく上昇させ、空気硬化性が発現できる量まで添加できない。

【0022】

したがって、乾性油は、本発明のアクリル樹脂系ポッティング材を柔軟な樹脂させるとともに空気硬化性を持たせる面で必要な成分である。

【0023】

本発明に用いる乾性油は、例えば、亜麻仁油、ボイル油及び魚湯など、不飽和脂肪酸のグリセリンエステルである。

【0024】

乾性油の含有量は多いほど柔軟性、空気硬化性の面で好ましいが、多すぎるとラジカル重合時に連鎖移動が起こり、得られるアクリル系樹脂の分子量が低下し、強度の低下を引き起こす恐れがある。したがって好ましい配合量はアクリル酸エステルモノマー100質量部に対して、1～30質量部、特に好ましい配合量は3～20質量部である。

【0025】

1質量部未満であると表面乾燥効果が不十分であり、また充填させた無機質フィラーが硬化物内部に保持できず、硬化物空気接触表面に浮き出るのであまり好ましくない。

【0026】

本発明のアクリル樹脂系ポッティング材の重合開始剤として用いる有機過酸化物は、例えば、ハイドロパーオキシド類ではターシャリーブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジハイドロパーオキシド及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド等があり、ケトンパーオキシド類ではメチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド及びアセチルアセトンパーオキシド等があり、ジアシルパーオキシド類ではアセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウリノイルパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、サクシニクアジッドパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド及びメタートルオイルパーオキシド等が挙げられる。

【0027】

これらの有機過酸化物は、1種または2種以上を使用することができる。

【0028】

有機過酸化物の使用量は、アクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、0.5～10質量部が好ましい。0.5質量部未満では硬化不良となり、10質量部を越えるとむしろ接着性が低下し、保存安定性が著しく低下するとともに皮膚刺激性が強くなるので好ましくない。

【0029】

本発明における有機過酸化物の分解促進剤としては、有機過酸化物としてハイドロパーオ

キサイド類やケトンパーオキサイド類のものを使用する場合には、有機酸金属塩、有機金属キレート、例えば、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸マンガン、オクテン酸コバルト、オクテン酸銅及びオクテン酸マンガン、銅アセチルアセトネート、チタンアセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、クロムアセチルアセトネート、鉄アセチルアセトネート、バナジニルアセチルアセトネート及びコバルトアセチルアセトネート等を使用することができる。

【0030】

また、他の有機過酸化物の分解促進剤としては、チオ尿素誘導体類であるジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、メルカプトベンゾイミダゾール及びベンゾイルチオ尿素等を使用することができる。

【0031】

さらに、過酸化ベンゾイルのようなジアシルパーオキサイド類の有機過酸化物を使用する場合には、有機過酸化物の分解促進剤として、アミン類、例えば、N, N-ジメチル-p-tert-ブチルイジン、N, N-ジエチル-p-tert-ブチルイジン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-tert-ブチルイジン、N, N-ジイソプロパノール-p-tert-ブチルイジン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、エチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、エチレンジアミン、トリエタノールアミン及びアルデヒド-アミン縮合反応物等を使用することができる。

【0032】

これらの有機過酸化物の分解促進剤は1種または2種以上を使用することができる。

【0033】

本発明における有機過酸化物の分解促進剤の使用量は、アクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、0.1~10質量部が好ましい。0.1質量部未満では硬化不良となり、10質量部を越えても接着性の低下や保存安定性の低下等が生ずるおそれがある。

【0034】

本発明におけるアクリル樹脂系ポッティング材で用いられる無機質フィラーは、少なくとも3~10 μm 、並びに30~70 μm のそれぞれの領域に極大径を有し、かつ最頻径が30~70 μm 、中位径が5~40 μm であることが必要である。また、より好ましくは、少なくとも0.2~1.5 μm 、3~10 μm 、並びに30~70 μm のそれぞれの領域に極大径を有し、かつ最頻径が30~70 μm 、中位径が5~40 μm であることが必要である。

【0035】

30~70 μm の極大値に含まれる粒子成分は、樹脂への充填性に核となる粒子成分であり、30 μm 未満だとポッティング材の粘度が著しく上昇し、70 μm を超えると保存中または電子部品へのポッティング作業中に粗粉末がアクリル樹脂と沈降分離を起こしたり、電子部品の小さな隙間に詰まり浸透できなくなる。また、3~10 μm の極大値に含まれる粒子成分は30~70 μm に極大値を有する粒子成分の間隙に入り込むことが可能であり、粒子の充填構造を密にすることができるので、最密充填効果による粘度低下が可能となる。これら2つの極大値を同時に有することで、これまでにない無機質フィラーの高充填時における低粘度化を達成することができる。

【0036】

更に好ましくは、前記の2つの極大値に加え、0.2~1.5 μm の領域にも極大値を有することである。0.2~1.5 μm の極大値に含まれる粒子成分は、30~70 μm に極大値を有する粒子成分と3~10 μm に極大値を有する粒子成分とから構成される粒子充填構造の間隙に入り込むことが可能であり、粒子の充填構造をより密にすることができるので、ポッティング材の粘度をより低下させることができる。

【0037】

本発明でいう極大径とは、無機質フィラーの頻度粒度分布において、極大値を示す粒子径のことである。最頻径とは、極大径のうち最も高い頻度値を示す粒子径であり、中位径とは、累積粒度分布において累積値50重量%粒子径である。その粒度分布はレーザー回折

光散乱法で測定することができる。

【0038】

本発明における無機質フィラーは球状アルミナ、破碎アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化チタン等の酸化物類、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の窒化物類、炭化ケイ素等の炭化物類、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水和金属類、銅、銀、鉄、アルミニウム、ニッケル等の金属充填材、チタン等の金属合金充填材、ダイヤモンド、カーボン等の炭素系充填材、石英、石英ガラス、溶融シリカ、球状シリカ等のシリカ粉などがあり、これら無機質フィラーは、1種または2種以上を使用することができる。これら無機質フィラーのうち、容易に入手可能であり、アクリル樹脂への充填性を考慮すると、特に球状アルミナ、球状シリカが好ましく、より好ましくは、熱伝導性の点で球状アルミナが最適である。

【0039】

本発明の無機質フィラーの使用量は、アクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、10～1500質量部が好ましい。1質量部未満では熱伝導性が付与できないので好ましくない。1500質量部を越えると粘土状となり、混合したものの流動性がないため作業性の観点からあまり好ましくない。

【0040】

本発明のアクリル樹脂系ポッティング材は、その貯蔵安定性向上のため少量の重合禁止剤を使用することができる。例えば重合禁止剤としては、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン、2, 2-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、カテコール、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノターシャリーブチルヒドロキノン、2, 5-ジターシャリーブチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、2, 5-ジフェニル-p-ベンゾキノン、2, 5-ジターシャリーブチル-p-ベンゾキノン、ピクリン酸、クエン酸、フェノチアジン、ターシャリーブチルカテコール、2-ブチル-4-ヒドロキシアニソール及び2, 6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール等が挙げられる。

【0041】

これらの重合禁止剤の使用量は、アクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、0.001～3質量部が好ましく、0.01～2質量部がより好ましい。0.001質量部未満では貯蔵安定性が低下し、3質量部を越えると接着性が低下しやすく、未硬化になるおそれがある。

【0042】

本発明のアクリル樹脂系ポッティング材には、流動性改良の目的としてカップリング剤を併用してもよい。カップリング剤としては、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等が挙げられる。

【0043】

シランカップリング剤としては、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン及び γ -ユレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0044】

チタネートカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルバイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシ-1-ブチル)ビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、

ビス（ジオクチルバイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルバイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルイソトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチルーアミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート及びジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。

【0045】

シランカップリング剤の使用量は、アクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、0.001～10質量部が好ましい。0.001質量部未満だと効果がなく、10質量部を越えると接着性が低下するおそれがある。

【0046】

本発明のアクリル樹脂系ポッティング材は、本発明の目的を損なわない範囲で、一般に使用されているアクリルゴム、ウレタンゴム、アクリロニトリルブタジエンスチレンゴムなどの各種エラストマー、溶剤、増量材、補強材、可塑剤、増粘剤、キレート化剤、染料、顔料、難燃剤及び界面活性剤等の添加剤を使用してもよい。

【0047】

本発明のアクリル樹脂系ポッティング材は、通常、アクリル酸エステルモノマー、乾性油、有機過酸化物、有機過酸化物の分解促進剤、無機質フィラーを攪拌混合して使用する。本発明のアクリル樹脂系ポッティング材は1剤型や2剤型のポッティング材として使用できる。例えば、1剤型としてはアクリル酸エステルモノマー、乾性油、有機過酸化物、無機質フィラー成分を予め混合しておき、使用する際に有機過酸化物の分解促進剤を添加する方法が好ましい。2剤型として使用する場合には、例えば、アクリル酸エステルモノマー、無機質フィラーを混合したものを2液に分け、一方の剤に有機過酸化物を（A剤）、もう一方の剤に有機過酸化物の分解促進剤を添加しておき（B剤）、実際に使用する際に、そのA剤、B剤を混合する方法が挙げられる。その際、保存安定性の確保するため、乾性油は有機過酸化物を含むA剤に全量配合することが好ましい。

【実施例1】

【0048】

以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0049】

（実施例1、比較例1）無機質フィラーとして球状アルミナをそれぞれ粒度分布の違う9種類準備した。これらの球状アルミナの0.2～1.5 μm 、3～10 μm 、30～70 μm の領域付近における極大値を表1に示す。

【0050】

【表 1】

球状アルミナ No.	0.2~1.5 μ m 極大径(μ m)	3~10 μ m 極大径(μ m)	30~70 μ m 極大径(μ m)	最頻径(μ m)	中位径(μ m)
i	0.3	5.2	38.8	38.8	9.5
ii	0.3	7.5	38.8	38.8	12.1
iii	0.7	7.5	55.1	55.1	12.0
iv	無し	5.2	38.8	38.8	23.5
v	0.7	5.1	76.1	76.1	35.9
vi	0.3	15.5	38.8	38.8	17.6
vii	0.1	無し	38.8	38.8	35.3
viii	0.3	5.2	25.7	25.7	11.9
ix	0.7	3.2	33.1	33.1	4.7

【0051】

熱伝導性を有するアクリル樹脂系ポッティング材としての特性を評価するために、アクリル酸エステルモノマーとして2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート（東亜合成社製アロニックスM-5700）58%（質量%、以下同じ）、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート（東亜合成社製アロニックスM-110）10%、ノニルフェノールエチレンオキサイド4-モル変性アクリレート（東亜合成社製アロニックスM-113）30%、及び両末端メタクリル変性液状部分水添加ポリブタジエン（日本曹達社製TEAI-1000）2%、合計100質量部、乾性油として亜麻仁油を6質量部、有機化酸化物としてクメンハイドロパーオキサイド（日本油脂社製）1.25質量部、重合禁止剤として2-メチレンビス（4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール）0.2質量部、及びシランカップリング剤として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー社製A-174）2.5質量部からなるアクリル樹脂系液状物Aを得た。次にアクリル樹脂系液状物A中のアクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、表1に示す各種球状アルミナの所望量を遊星式脱泡攪拌機（倉敷紡績社製マゼルスターKK-100）を使用して配合し、球状アルミナを含有するアクリル樹脂系液状物Bを得た。そのアクリル系液状物Bに有機過酸化物の分解促進剤としてオクテン酸コバルト（神東ファイン社製）をアクリル酸エステルモノマー100質量部に対し、1.25質量部添加してアクリル樹脂系ポッティング材Cを得た。得られた材料の特性を次に示す方法に従って評価した。結果を表2（実施例1）及び表3（比較例1）に示す。

【0052】

【表 2】

		実施例 1					
サンプルNO.		1	2	3	4	5	6
アルミナNO.		i	i	i	ii	iii	iv
アルミナ充填量 (質量部)		400	280	600	400	400	400
評価結果	粘度 (mPa・s)	8,000	3,500	13,000	9,200	6,800	9,100
	硬化時間 (min)	50	45	55	52	50	50
	引張弾性率 (MPa)	4.8	2.1	12	5.2	3.7	4.9
	熱伝導率 (W/m・K)	2.2	1.5	3.2	2.1	2.3	2.1

【0053】

【表 3】

		比較例 1				
サンプルNO.		7	8	9	10	11
アルミナNO.		v	vi	vii	viii	ix
アルミナ充填量 (質量部)		400	400	400	400	400
評価結果	粘度 (mPa・s)	39,000	65,000	103,000	35,000	93,000
	硬化時間 (min)	50	53	52	46	45
	引張弾性率 (MPa)	4.5	4.8	5.5	4.7	4.6
	熱伝導率 (W/m・K)	2.1	2.0	2.3	1.9	1.9

【0054】

(評価方法) 粘度: アクリル樹脂系ポッティング材Cを得た後、B型粘度計を使用し、温度23℃の条件下、その粘度を測定した。

硬化時間: アクリル樹脂系ポッティング材Cを得た後、温度23℃の条件下、流動性がなくなり、硬化物となるまでの時間を測定した。

引張弾性率: PETフィルム上に厚さ2mmシリコーンゴムシートで1号型ダンベル (JIS K 7113) を打ち抜いた型枠を置き、アクリル樹脂系ポッティング材Cを注型し、さらにPETフィルムを載せ、温度23℃条件下3日養生後、その硬化物を型枠より抜き取り、1号ダンベル試験片を作成した。作成した試験片は、万能試験機を使用して、引張速度5mm/minで引張弾性率を測定した。

熱伝導率: アクリル樹脂系ポッティング材Cの硬化物をレーザーフラッシュ測定装置により、熱伝導率を測定した。

【0055】

(実施例2) 無機質フィラーとして球状シリカをそれぞれ粒度分布の違う4種類準備した。これらのアルミナの0.2~1.5μm、3~10μm、30~70μmの領域付近における極大値を表4に示す。

【0056】

【表 4】

球状シリカ No.	0.2~1.5 μm 極大径 (μm)	3~10 μm 極大径 (μm)	30~70 μm 極大径 (μm)	最頻径 (μm)	中位径 (μm)
i	0.4	5.1	39.8	39.8	9.5
ii	0.7	7.5	55.1	55.1	12.0
iii	0.3	15.5	38.8	38.8	17.6
iv	0.1	無し	38.8	38.8	35.3
v	0.7	3.2	33.1	33.1	4.7

【0057】

無機質フィラーとして、球状シリカを使用したアクリル樹脂系ポッティング材としての特性を評価するために、実施例 1 で使用したアクリル樹脂系液状物 A 中のアクリル酸エステルモノマー 100 質量部に対し、表 4 に示す各種球状シリカ所望量を実施例 1 と同様に充填し、球状シリカを含有するアクリル樹脂系液状物 D を得た。そのアクリル系液状物 D に有機過酸化物の分解促進剤としてオクテン酸コバルトをアクリル酸エステルモノマー 100 質量部に対し、1.25 質量部添加してアクリル樹脂系ポッティング材 E を得た。実施例 1 と同様な評価方法で得られた材料の特性を評価した。それらの結果を表 5（実施例 2）及び表 6（比較例 2）に示す。

【0058】

【表 5】

		実施例 2			
サンプル NO.		1 2	1 3	1 4	1 5
アルミナ NO.		i	i	ii	ii
アルミナ充填量 (質量部)		220	300	220	300
評価結果	粘度 (mPa・s)	6,700	9,700	5,000	8,900
	硬化時間 (min)	50	45	55	52
	引張弾性率 (MPa)	1.8	2.1	2.2	3.2
	熱伝導率 (W/m・K)	0.5	0.6	0.5	0.7

【0059】

【表 6】

		比較例 2		
サンプル NO.		16	17	18
アルミナ NO.		iii	iv	v
アルミナ 充填量 (質量部)		220	220	220
評価結果	粘度 (mPa・s)	36,000	53,000	48,000
	硬化時間 (min)	50	53	52
	引張弾性率 (MPa)	2.5	2.8	2.5
	熱伝導率 (W/m・K)	0.5	0.4	0.5

【0060】

(実施例 3) アクリル酸エステルモノマーとして 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート 58%、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート 10%、ノニルフェノールエチレンオキサイド 4 モル変性アクリレート 30%、及び両末端メタクリル変性液状部分水添加ポリブタジエン 2%、合計 100 質量部、有機過酸化物として クメンハイドロパーオキサイド 1.25 質量部、重合禁止剤として 2-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール) 0.2 質量部、及びシランカップリング剤として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2.5 質量部、表 1 に示す球状アルミナ i300 質量部からなる球状アルミナ含有アクリル樹脂系液状物 F を得た。次に球状アルミナ含有アクリル樹脂系液状物 F 中のアクリル酸エステルモノマー 100 質量部に対し、表 7 に示すように乾性油として亜麻仁油の添加量を振った各種アルミナ含有アクリル樹脂系液状物 G を得た。そのアクリル系液状物 G に有機過酸化物の分解促進剤として オクテン酸コバルトをアクリル酸エステルモノマー 100 質量部に対し、1.25 質量部添加してアクリル樹脂系ポッティング材 H を得た。得られた材料 H を PET フィルム上に厚さ約 1 mm に塗布し、12 時間後の表面乾燥状態を観察した。それらの結果を表 7 に示す。

【0061】

【表 7】

実施例 3				
サンプル NO.	19	20	21	22
亜麻仁油 (質量部)	0	7.5	15	35
表面状態	一部でフィラー析出部がある	良好	良好	一部で未硬化が認められる

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明のアクリル樹脂系ポッティング材は、流動性があり、作業性に優れている一方で、その硬化物は柔軟で低弾性率であり、更に電子部品の発熱を放熱可能な程度にまで高熱伝導性を有しており、耐ヒートサイクル性が良好である特徴を有していることから、電子部品を封止するに際して、省力化、省エネルギー化、作業短縮可能であるという利点を示すと共に、耐環境性に優れ、当該産業分野に好ましく適用出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 常温硬化可能で、流動性があり、作業性に優れ、高熱伝導性で柔軟性に富む硬化体が得られるアクリル樹脂系のポッティング材を提供する。

【解決手段】 アクリル酸エステルモノマーと、乾性油と、有機過酸化物と、前記有機過酸化物の分解促進剤と、無機質フィラーとを含有し、しかも前記無機質フィラーが少なくとも $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、並びに $30 \sim 70 \mu\text{m}$ のそれぞれの領域に極大径を有し、かつ最頻径が $30 \sim 70 \mu\text{m}$ 、中位径が $5 \sim 40 \mu\text{m}$ である粒度分布を有していることを特徴とする電子部品を封止するためのポッティング材。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 2 4 1 7 5
受付番号	5 0 3 0 2 1 0 2 7 7 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年12月22日

特願 2 0 0 3 - 4 2 4 1 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 9 6]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

氏 名

電気化学工業株式会社